



Home



List



First



Prev

Go to



Next



Last

☐ Include

MicroPatent® PatSearch FullText: Record 58 of 112

Search scope: JP ; Full patent spec.

Years: 1991-2000

Text: surface AND polymer Assignee/Applicant: terumo

[no drawing available]

[Order This Patent](#)[Family Lookup](#)[Find Similar](#)[Legal Status](#)

Go to first matching text

JP05310979 (^) A

METHOD FOR SURFACE (^) GRAFT POLYMERIZATION TERUMO CORP

Inventor(s):MATSUDA TAKEHISA ;SUGAWARA TAKASHI

Application No. 03135539 JP03135539 JP, **Filed** 19910510, **A1 Published** 19931122

Abstract: PURPOSE: To modify the **surface** (^) of an organic substance to a **surface** (^) capable of performing fine processing on a two-dimensional plane hardly affecting bulk properties of a substrate by carrying out the graft polymerization of a monomer on the **surface** (^) of the organic substance according to a specific method.

CONSTITUTION: A photoreactive group of (A) a precursor **polymer** (^) (preferably a polyallylamine into which p-azidobenzoic acid is introduced) having the photoreactive group and a binding reactional active group is initially bound to the **surface** (^) of an organic material such as PVC or polyethylene through photochemical bonding. The binding reactive group of the **polymer** (^) (A) is subsequently bound to (B) a radical polymerization initiator [e.g. 2,2'-azobis(2-methyl- N-phenylpropionamidine)dihydrochloride]. The resultant substance is then subjected to thermal polymerization or photopolymerization in the presence of (C) a monomer (preferably styrene, etc.) to carry out the graft polymerization of the monomer (C) with the **surface** (^) of the organic material.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

Int'l Class: C08J00716; C08F00200 C08F29100

Patents Citing this One: No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.

[Home](#)[List](#)[First](#)[Prev](#)[Go to](#)[Next](#)[Last](#)

For further information, please contact:
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-310979

(43) 公開日 平成5年(1993)11月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/16		7258-4F		
C 0 8 F 2/00	M C T	7442-4 J		
291/00	M P Z	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-135539

(22) 出願日 平成3年(1991)5月10日

(71) 出願人 000109543

テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

(72) 発明者 松田 武久

大阪府箕面市栗生外院1-16、B-512

(72) 発明者 菅原 隆

大阪府池田市五月丘5-1-52 103号

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 表面グラフト重合法

(57) 【要約】

【目的】 基材の極表面だけにグラフト重合を行い、基材のバルクの性質にほとんど影響を与えず、2次元的な平面上での微細加工が可能な表面改質法としての表面グラフト重合法を提供することにある。

【構成】 上記諸目的は、有機材料表面の少なくとも一部に、光反応性基を有し、かつ結合反応活性な基を有する前駆体ポリマーを結合させ、更に結合反応活性な基とラジカル重合開始剤とを結合し、モノマーの存在下で熱あるいは光重合することを特徴とする表面グラフト重合法により達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機材料表面の少なくとも一部に、光反応性基を有し、かつ結合反応活性な基を有する前駆体ポリマーを結合させ、更に結合反応活性な基とラジカル重合開始剤とを結合し、モノマーの存在下で熱あるいは光重合することを特徴とする表面グラフト重合法。

【請求項2】 前記光反応性基がナイトレンを発生する光反応性基であることを特徴とする請求項1に記載の表面グラフト重合法。

【請求項3】 前記結合反応活性な基がアミノ基、カルボキシル基および水酸基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の結合反応活性な基であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の表面グラフト重合法。

【請求項4】 前記ラジカル重合開始剤がアゾ系ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の表面グラフト重合法。

【請求項5】 前記光反応性基が芳香族アジド基であり、前記結合反応活性な基がアミノ基であることを特徴とする請求項4に記載の表面グラフト重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面グラフト重合法に関するものである。詳しく述べると、光反応性基を有する前駆体ポリマーを用いた表面グラフト重合法に関する。

【0002】

【従来の技術】機能性材料開発の中心課題の一つとして、高分子材料の表面改質があり、表面グラフト重合は、表面改質のために用いられる重要な方法の一つである。この表面改質は、例えば、疎水性の高分子材料の表面に親水性ポリマー層を形成することにより、その高分子材料特有の性質を損なうことなく親水性を持たせた機能性材料等である。

【0003】従来より表面グラフト法としては、化学的グラフト法、放射線グラフト法、グロー放電グラフト法およびプラズマ放電グラフト法等があり、高分子材料の表面改質に用いられているが、これらはいずれも基材の極表面だけでなく、内部にまでグラフト鎖が侵入し、基材特有の性質を損なう等の問題があった。また、これらのグラフト重合法では、基材の表面全体（または広い範囲）を表面グラフト重合するには適しているが、2次元

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑み、基材の極表面だけにグラフト重合を行い、基材のバルクの性質にほとんど影響を与えず、2次元的な平面上での微細加工が可能な表面改質法としての表面グラフト重合法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、有機材料表面の少なくとも一部に、光反応性基を有し、かつ結合反応活性な基を有する前駆体ポリマーを結合させ、更に結合反応活性な基とラジカル重合開始剤とを結合し、モノマーの存在下で熱あるいは光重合することを特徴とする表面グラフト重合法により達成される。

【0006】本発明は、前記光反応性基がナイトレンを発生する光反応性基であることを特徴とする表面グラフト重合法あり、また、前記結合反応活性な基がアミノ基、カルボキシル基および水酸基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の結合反応活性な基であることを特徴とする表面グラフト重合法である。さらに本発明は、前記ラジカル重合開始剤がアゾ系ラジカル重合開始剤であることを特徴とする表面グラフト重合法であり、また、前記光反応性基が芳香族アジド基であり、前記結合反応活性な基がアミノ基であることを特徴とする表面グラフト重合法である。

【0007】

【作用】本発明の表面グラフト重合法を図面を用いて説明する。まず、図1 (B)のごとく、光反応性基と結合反応活性な基を合せ持つ前駆体ポリマー層を有機材料表面に形成し、これに光、好ましくは紫外線を照射することにより該前駆体ポリマーの光反応性基を有機材料表面に光化学結合により図1 (C)のごとく表面化学固定させる。このときフォトリソマスクを用いることにより所望のパターンの中に表面化学固定を行うことが可能である。この場合、有機材料表面に物理吸着した余分な前駆体ポリマーは、該前駆体ポリマーが水溶性であるため、水中で攪拌、洗浄することにより容易に除去することができる。

【0008】次に、ラジカル重合開始剤図1 (D)をイソブチルクロロホルメート、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、NH₂ NH₂ / HNO₂、塩化チオニル、ジフェニルホスホリルアミド、五塩化リン、N-エチル-5-フェニルイソチリソリウム-3-スルホン酸塩、カルボジイミダゾールおよび水溶性カルボジイミドよりなる群から選ばれた少なくとも1種の縮合剤を用いて図1 (E)のごとく該前駆体ポリマーの結合反応活性な基とを縮合させ、これに表面改質に用いる所望のモノマーを図1 (F)のごとく重合（共重合を含む）するものである。

【0009】本発明の前駆体ポリマーは、光反応性基と結合反応活性基を合せ持つもので、結合反応活性基を持つポリマー、例えばポリアリルアミン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリ（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アルキルアクリレート、ポリ（メタ）アミドアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリヒドロキシメチレン、ポリアクリルアミド等、好ましくはポリアリルアミンと、光反応性基、例

3

例えばp-アジド安息香酸、p-アジドベンゾイルクロリド、p-アジドベンゾイルアミン、p-アジドフタル酸、p-アジドベンゾアミン、アジドマレイン酸、アジドベンジル安息香酸、アジドフェニルカルボニルスクシンイミド等のフェニルアジド基を持ち、光、好ましくは紫外線の照射によりただちにナイトレンに転化するものを、1:99~999:1、好ましくは99:1~4:1の割合で適宜組み合わせ高次反応によりアジド機を導入したものであり、好ましくはp-安息香酸を導入した前駆体ポリマーである。この前駆体ポリマーの合成に際しては、必要により水溶性カルボジイミド等の縮合剤を加えてもよい。

【0010】本発明において用いられるラジカル重合開始剤は、アゾ系ラジカル重合開始剤で、例えば2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]テトラヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-プロベニルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジヒドラート等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-ピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-ピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)2-イミダゾリン2-イル]プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダ

4

ゾリン2-イル)プロパン]等のシクロアゾアミジン化合物、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオンニトリル等およびコハク酸パーオキサイド、t-ブチルパーオキシマレイン酸等のパーオキサイド化合物等が挙げられる。

【0011】本発明においてグラフト重合することのできるモノマーは、ラジカル重合性モノマーであればどのようなものでもよいが、例えばエチレン、プロピレン、酢酸ビニル、スチレン、ビニルアルコール、塩化ビニル、アクリロニトリル等の各種ビニル系モノマー、アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアシル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアシルアクリレート、エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアシルアミノアシル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド等のジアルキル(メタ)アクリルアミド、ビニルシラン、ビニルピリジン等の親水性モノマー等が好ましい。

【0012】本発明において、表面グラフト重合を行う基材は、通常有機材料であればいずれでもよく、例えばポリビニル(塩化ビニル、酢酸ビニル等)、ポリエチレン、ポリビニリデン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリアクリル、ポリエステル、各種ゴム(エラストマー)等や各種のコポリマー等が挙げられる。

【0013】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明する。

【0014】合成例1

前駆体ポリマーの合成1。容量300ミリリットルの反応容器にp-アジド安息香酸0.82g(5.0ミリモル)と等モルの炭酸水素ナトリウム0.42g(5.0ミリモル)を70重量%のジメチルホルムアミド水溶液70gに溶かし、ポリアリルアミン(平均分子量60,000)を2.4g(25ミリモル)加え、均一になるように更に20重量%のジメチルホルムアミド水溶液100gを加えた。この溶液に、水溶性カルボジイミドを1.1g(5.5ミリモル)加えて、室温で約18時間放置した。その後溶媒をエバポレーターにより留去し少量の水に溶かして、ミリポアフィルター(0.22μm)で不溶物を除去後、ビスキング社製のセルロース透

析膜により透析した。2日後、冷凍乾燥して前駆体ポリマー0.645gを得た。

【0015】合成例2

前駆体ポリマーの合成2。合成例1でp-アジド安息香酸を0.41g(2.5ミリモル)、炭酸水素ナトリウムを0.21g(2.5ミリモル)および水溶性カルボジイミドを1.1g(5.5ミリモル)にした以外は、合成例1と同様に操作し、前駆体ポリマー0.1932gを得た。

【0016】実施例1

グラフト膜の形成1。合成例1の前駆体ポリマー20mgをメタノールの40重量%水溶液2gに溶解し、1.0重量%溶液として、ポリ酢酸ビニルフィルム(2×5cm)に塗布し、スピンコーターにより厚さ約30μm均一な膜とした。表面化学固定は、フォトマスクを置き、紫外線を40秒照射して行った。未露光部の前駆体ポリマーを水中で1昼夜攪拌して洗浄、除去した。このフィルムにラジカル重合開始剤として4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)(カルボキシル基を持つアゾビスイソプロピロニトリル誘導体; 3mg/ml)と水溶性カルボジイミド(4mg/ml)の20重量%のジメチルホルムアミド水溶液に浸漬し、縮合反応を行った。このフィルムを取りだし、過剰の4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)をアセトンで洗浄し、スチレンの50重量%ベンゼン溶液に浸漬して封管、脱気し、グラフト重合(20時間)を行った。このフィルムを、ベンゼンを用いてソックスレー洗浄を行い、スチレンを表面グラフト重合したポリ酢酸ビニルフィルムを得た。

【0017】実施例1

グラフト膜の形成2。合成例2の前駆体ポリマー40mgをメタノールの40重量%水溶液2gに溶解し、2.0重量%溶液として、ポリエチレンテレフタレートフィルム(2×5cm)に塗布し、スピンコーターにより厚さ約30μm均一な膜とした。表面化学固定は、フォトマスクを置き、紫外線を40秒照射して行った。未露光部の前駆体ポリマーを水中で1昼夜攪拌して洗浄、除去した。このフィルムにラジカル重合開始剤として4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)(カルボキシル基を持つアゾビスイソプロピロニトリル誘導体; 3mg/ml)と水溶性カルボジイミド(4mg/ml)のジメチルホルムアミド溶液に浸漬し、縮合反応を行った。このフィルムを取りだし、過剰の4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)をアセトンで洗浄し、アクリルアミドの10重量%水溶液に浸漬して封管、脱気し、グラフト重合(1.5時間)を行った。フィルム表面に物理吸着した余分なアクリルアミドは、60℃の水中で2日、更に室温の水中で5日間大量の水の中で攪拌して除去し、アクリルアミドを表面グラフト重合したポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。

【0018】試験例1

ESCAスペクトルによるグラフト重合膜の検証1。図2に実施例1について、未処理のポリ酢酸フィルム(a)、合成例1の前駆体ポリマーの造膜面(b)、スチレンのグラフト重合膜表面(c)のそれぞれについてESCAスペクトルを示した。

【0019】(b)では、N1sのピークの存在から、合成例1の前駆体ポリマーが光化学固定されていることがわかる。(c)では、C1sスペクトルの292eVのサテライトピークの存在およびN1sのピークの消失から、スチレンのグラフト重合膜が形成されていることがわかる。このとき表面は親水性から疎水性へとなった。試験例2

ESCAスペクトルによるグラフト重合膜の検証2。図3に実施例2について、未処理のポリエチレンテレフタレートフィルム(a)、合成例2の前駆体ポリマーの造膜面(b)アクリルアミドのグラフト重合膜表面(c)のそれぞれについてESCAスペクトルを示した。

【0020】(b)では、N1sのピークの存在から、合成例1の前駆体ポリマーが光化学固定されていることがわかる。(c)では、N1sスペクトルのC1sスペクトルに対する相対比N/Cが理想値の0.33に近い0.31であること、また、N/Oの値が理想値の1.0に近い1.09であることから、アクリルアミドのグラフト重合膜が形成されていることがわかる。このとき表面は疎水性から親水性へとなった。

【0021】試験例3

表面グラフト重合による微細パターン形成の検証1。実施例1のポリ酢酸ビニルフィルム上のスチレン表面微細加工の検証。

【0022】図4にグラフト重合によるパターン形成表面の写真を示す。直線上の不透明に見える部分がスチレンのグラフト重合膜ができている部分であり、ポリスチレンのグラフト重合鎖による表面微細加工ができているのがわかる。

【0023】試験例4

表面グラフト重合による微細パターンの検証2。実施例2のポリエチレンテレフタレートフィルム上のアクリルアミド表面微細加工の検証。

【0024】実施例2のアクリルアミドをグラフト重合したフィルムを0.01規定の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し(10分間)、アクリルアミドを加水分解してアクリル酸にする。このフィルムをマラカイトグリーンの水溶液(希塩酸添加により酸性にして可溶性にしてある)に浸漬して着色した。図5に着色した写真を示す。非常にきれいにアクリル酸の部分が染色され、ポリアクリルアミドのグラフト重合鎖による表面微細加工ができているのがわかる。

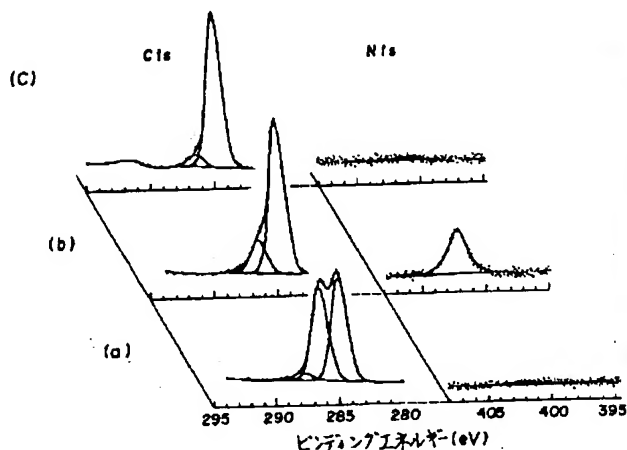
【0025】

【発明の効果】本発明の有機材料表面の少なくとも一部に、光反応性基を有し、かつ結合反応活性な基を有する

前駆体ポリマーを結合させ、更に結合反応活性な基とラジカル重合開始剤とを結合し、モノマーの存在下で熱あるいは光重合することを特徴とする表面グラフト重合法により、有機材料の極表面にのみグラフト重合することが可能となり有機材料特有の性質を損うことなく、表面改質ができ、特に汎用のラジカル重合開始剤を用いているので、他のグラフト重合（放射線、プラズマ放電、グロー放電、光等）にみられる誘起されるラジカルがなんらかの共鳴構造を持ち（例えば、ラジカル近傍に6員環が存在する場合等）攻撃性が低い場合、あるいは、ラジカルが近傍の分子鎖との架橋反応により消費される場合等による重合開始剤効率の低下を考えずにすむという利点がある。更に、前駆体ポリマーによるミクロンオーダーの微細加工が光反応を用いることにより可能となるので、任意の場所をグラフト重合鎖（共重合体を含む）によって表面改質できる。

【図面の簡単な説明】

【図2】



【図1】は本発明の表面グラフト重合法を表した模式図である。

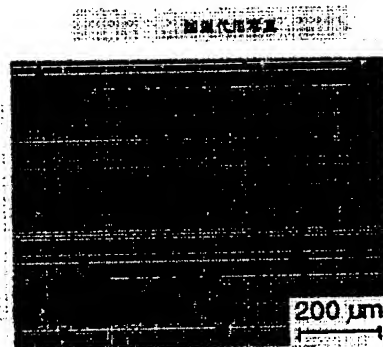
【図2】は実施例1の、未処理のポリ酢酸フィルム（a）、合成例1の前駆体ポリマーの造膜面（b）、スチレンのグラフト重合膜表面（c）のそれぞれについてのESCAスペクトルである。

【図3】は実施例2の、未処理のポリエチレンテレフタレートフィルム（a）、合成例2の前駆体ポリマーの造膜面（b）、アクリルアミドのグラフト重合膜表面（c）のそれぞれについてのESCAスペクトルである。

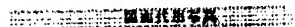
【図4】は実施例1のポリ酢酸ビニルフィルム上のスチレン表面微細加工のパターン形成表面の写真である。

【図5】は実施例2のポリエチレンテレフタレートフィルム上のアクリルアミド表面微細加工のパターン形成表面の写真である。

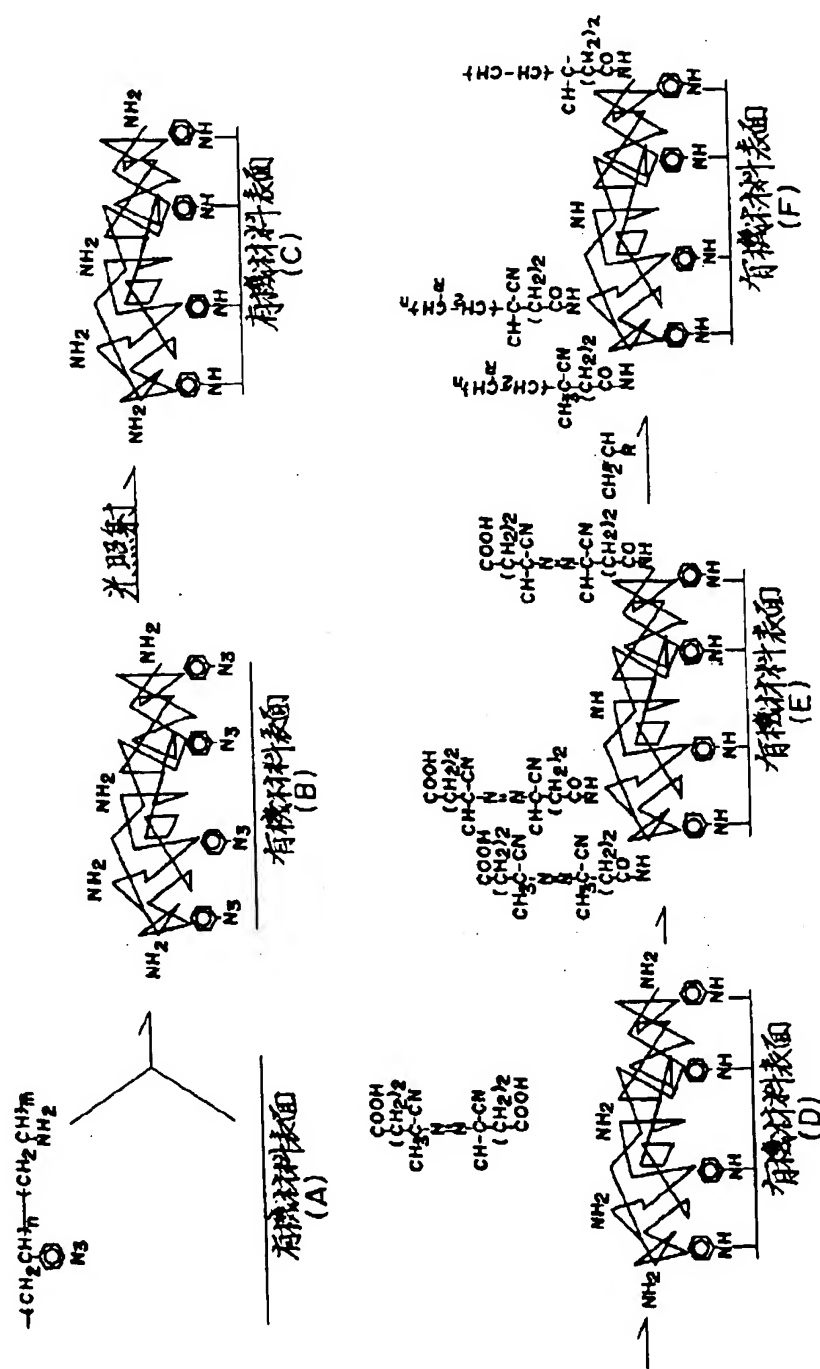
【図4】



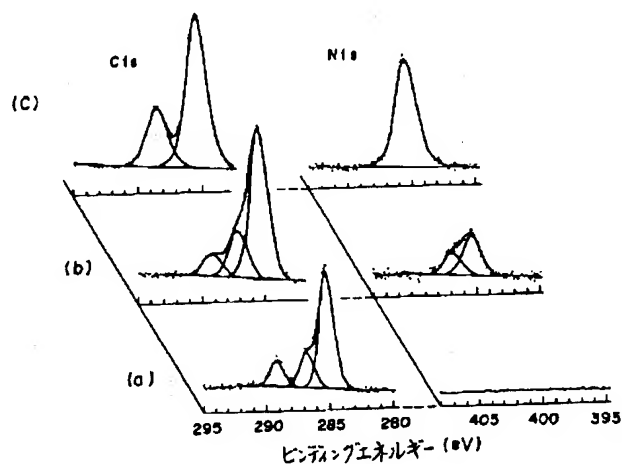
【図5】



【図1】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成5年6月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】は本発明の表面グラフト重合法を表した模式図である。

【図2】は実施例1の、未処理のポリ酢酸フィルム(a)、合成例1の前駆体ポリマーの造膜面(b)、スチレンのグラフト重合膜表面(c)のそれぞれについて

のESCAスペクトルである。

【図3】は実施例2の、未処理のポリエチレンテレフタレートフィルム(a)、合成例2の前駆体ポリマーの造膜面(b)、アクリルアミドのグラフト重合膜表面(c)のそれぞれについてのESCAスペクトルである。

【図4】はスチレン表面微細加工を行った薄膜(ポリ酢酸ビニルフィルム)の写真である。

【図5】はアクリルアミド表面微細加工を行った薄膜(ポリエチレンテレフタレートフィルム)の写真である。